

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 08-109490

(43)Date of publication of application : 30.04.1996

(51)Int.Cl.

C25B 11/10  
C25B 1/02  
C25B 11/04

(21)Application number : 07-021920

(71)Applicant : DAISO CO LTD

(22)Date of filing : 09.02.1995

(72)Inventor : ENDO TAKAHIRO  
OTOGAWA RYUICHI  
SETO SHIGEKAZU  
YAMAUCHI SHINJI

(30)Priority

Priority number : 06192362 Priority date : 16.08.1994 Priority country : JP

**(54) PRODUCTION OF ANODE FOR GENERATING OXYGEN****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To produce an anode for generating oxygen having excellent durability by providing the surface of a conductive base body of metal Ti subjected to surface roughening to specific roughness with an electrode active material coating layer contg. a platinum metal oxide via an intermediate layer of Ta.

**CONSTITUTION:** The surface of the conductive metallic base body consisting of the metal Ti or its alloy and having a prescribed shape is subjected to surface roughening by a blasting treatment and is further subjected to degreasing and is formed with fine ruggedness by chemical etching treatment, by which the center line average height Ra thereof is specified to a range of 3 to 8 $\mu$ m. The intermediate layer consisting of the Ta or its alloy is thereafter formed by a sputtering method on the surface of the base body at a thickness of 1 to 5 $\mu$ m. This layer is then provided thereon with the electrode active material coating layer contg. the platinum metal oxide. A mixture composed of 10 to 97wt.% (in terms of metal) platinum metal oxide and 90 to 3% valve metal oxide of Ti, Ta, Nb, Zr, etc., is preferable as the electrode active material. As a result, the passivation of the base body is prevented and the electrode having the excellent durability even under severe service conditions is obtd.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 30.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3045031

[Date of registration] 17.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-109490

(43)公開日 平成8年(1996)4月30日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup> C 25 B 11/10 1/02 11/04	識別記号 C	府内整理番号 A	F I	技術表示箇所
---	-----------	-------------	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数5 O.L (全5頁)

(21)出願番号	特願平7-21920	(71)出願人 000108993 ダイソー株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号
(22)出願日	平成7年(1995)2月9日	(72)発明者 遠藤 貴弘 兵庫県尼崎市武庫の里2丁目7-1-301
(31)優先権主張番号	特願平6-192362	(72)発明者 音川 隆一 兵庫県尼崎市武庫の里2丁目7-1-304
(32)優先日	平6(1994)8月16日	(72)発明者 濱戸 茂和 兵庫県尼崎市武庫の里2丁目7-2-108
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者 山内 信次 大阪府堺市七道東町126-20
		(74)代理人 弁理士 門多 透

(54)【発明の名称】酸素発生用陽極の製法

(57)【要約】

【構成】酸素発生用陽極として、チタン又はその合金の基体表面をプラスト処理し、化学エッチング処理を施して中心線平均粗さR<sub>a</sub>を3~8μmとした後、スパッタリング法によりタンタル又はその合金の中間層を被着させ、その表面に白金族金属酸化物を含む電極活性物質被覆層を設ける。

【効果】酸素発生による電極基体の不働態化及び電極活性層の剥離脱落を抑制し、高流速、高電流密度下でも優れた耐久性を示す。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属チタン又はその合金からなる導電性金属基体の表面をプラスト処理により粗面化し、次いで化学エッティング処理を施して中心線平均粗さR<sub>a</sub>が3～8μmの範囲にした後、スパッタリング法によりタンタル又はその合金よりなる中間層を設け、その表面に白金族金属酸化物を含む電極活物質被覆層を設けることを特徴とする酸素発生用陽極の製法。

【請求項2】 タンタル又はその合金よりなる中間層の厚みが1～5μmである請求項1に記載の酸素発生用陽極の製法。

【請求項3】 電極活物質が白金族金属酸化物およびチタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウム金属からなる群より選ばれたバルブ金属の1種以上の金属の酸化物とからなる混合酸化物である請求項1又は2に記載の酸素発生用陽極の製法。

【請求項4】 電極活物質が金属換算で白金族金属を10～97重量%およびバルブ金属を90～3重量%含有する白金族金属酸化物とバルブ金属酸化物の混合物からなる請求項3に記載の酸素発生用陽極の製法。

【請求項5】 電極活物質が金属換算でイリジウム60～95重量%及びタンタル40～5重量%を含有する酸化イリジウムと酸化タンタルの混合物からなる請求項4に記載の酸素発生用陽極の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は酸素発生を伴う電解工程、主として亜鉛、錫、クロム等の電気めっきおよびステンレス鋼の表面処理等に使用される不溶性陽極の製法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 鋼板亜鉛めっき用陽極として、従来から鉛又は鉛系合金が使用されてきたが、溶出した鉛によるめっき液の汚染、膜質の低下等の問題を抱えてきた。これに代わる陽極として、チタン等のバルブ金属からなる基体に貴金属酸化物を含む電極活物質を被覆した不溶性の陽極が種々提案されている。しかしながら、基体表面に単純に電極活物質を被覆した電極では、電極活物質層中に存在するクラックから電解液が浸透し、被覆層—基体界面に絶縁性の不溶性皮膜が形成され、残存する活物質の量が十分であっても電極としての機能を失ってしまうという不都合を生じる。

【0003】 このような基体の不溶性化を抑制するために、特開昭48-40676号公報には電極基板上に電解環境下において耐久性を有するチタン、タンタル等の金属をプラズマ溶射などの手法で溶射被覆し、その上に電極活性物質を沈着した被覆電極が提案されている。また、特開昭56-112458号公報にはチタン基体上にタンタル等の金属をプラズマ溶射した後、電子ビーム等で照射処理し、ルテニウム系酸化物を熱分解法により

形成した電極が提案されている。しかし、チタンやタンタル等の溶射皮膜は一般に疎構造であるため、基体界面への電解液の侵入を防ぐことが難しく、長時間使用における耐久性に欠けることも認められている。

【0004】 このような問題を解決するために、特開昭53-95180号公報には蒸着、イオンめっき、陰極スパッタリング等の手法でチタン基体上にタンクステン・タンタル混合皮膜をコーティングし、さらにロジウム薄膜を蒸着した電極が提案されている。また、特開平2-282491号公報にはスパッタリングにより金属タンタルの中間層を形成させ、更にその上に電極活物質を被覆した電極が基体の不溶性化を防ぐのに有効であると記載されている。これらの電極は、上記種々の気相成長法により形成された比較的緻密で耐食性の高い中間層を有するため十分に実用に耐えるものであるが、中間層成膜時の基体の前処理や中間層上に被覆される電極活物質の組成について詳細な検討がなされていないため、中間層の隠れい率や基体との密着性及び電極活物質に対するアンカー効果が不十分であり、より緻密でピンホールの少ない被覆層を形成して耐久性を向上させる余地が残されていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、酸素発生を伴う電解、主として電気めっき用陽極として検討されている不溶性電極において問題とされている基体の不溶性化を防ぎ、過酷な使用条件下においても優れた耐久性を有する電極の製法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討の結果、酸素発生用陽極において、基体をプラスト処理により特定の範囲の平均粗さに粗面化し、次いで化学エッティング処理を施した後、タンタル又はその合金をスパッタリングして中間層を形成させることが上記課題の解決に極めて有効であることを見出し本発明を完成したものである。

【0007】 本発明はすなわち、金属チタン又はその合金からなる導電性金属基体の表面をプラスト処理により粗面化し、次いで化学エッティング処理を施して中心線平均粗さR<sub>a</sub>が3～8μmの範囲にした後、スパッタリング法によりタンタル又はその合金よりなる中間層を設け、その表面に白金族金属酸化物を含む電極活物質被覆層を設けることを特徴とする酸素発生用陽極の製法である。

【0008】 本発明に関する電極の基体としては、金属チタンやチタニータンタル、チタンータンタルニオブ、チタンーパラジウム等のチタン基合金が好適であり、その形状は、板状、網状、棒状、多孔板状等所望のものとすることができます。

【0009】 上記金属基体の物理的な粗面化には、グリットブラスト、ショットブラスト又はサンドブラスト処

理が適用される。これらのプラスチックとしてはアルミニウム、ジルコニア、炭化ケイ素、スチール、サンド等が使用され、その粒子径は200~1000μm程度が適当である。プラスチック処理後の表面粗度は、電極の耐久性にとって重要な要素であり、中心線平均粗さRaは3~8μm、好ましくは4~6μmの凹凸を有することが必要であり、その際のピークカウントPcは40~60/cm程度が望ましい。

【0010】プラスチック後に施される化学エッチングには、塩酸、硝酸、硫酸、フロントより選ばれた少なくとも1種の無機酸を含む水溶液を使用し、場合によっては60℃以上に昇温することによって更に効果を高めることが可能である。この化学エッチング処理は、プラスチック後の基体表面を脱脂洗浄するだけでなくプラスチックによる比較的大きな凹凸に加えて侵食による微少な凹凸を形成させるものが好ましい。この処理後は、十分に水洗する必要があり、精製水等による超音波洗浄が効果的である。その際、中心線平均粗さRaは3~8μm、好ましくは4~6μmとすることが必要であり、ピークカウントPcは80~120/cm程度である。Raが上記範囲の下限値未満の場合は、中間層及び電極活性物質被覆層に対するアンカー効果が不十分となり、逆に上限値を越えた場合は必要以上に突出した凸部によって被覆層が不均一化するだけでなく、電解中には凸部先端の選択的な電極活性物質の損耗を来たして結果的には寿命が低下する。

【0011】本発明による電極の中間層をなすタンタル又はその合金の薄膜は、上記前処理を施した基体上にスパッタリング法により形成される。スパッタリングとしては、高周波スパッタリング、直流二極スパッタリングとともに可能であり、マグネトロンスパッタリングであれば更に好ましい。タンタルの膜厚は1~5μmであることが望ましく、1μm未満ではグリット処理との関係で十分に被覆できず、また5μmを越えるとスパッタリング加工の困難性等の問題点を生じる。スパッタリング時の真密度は、成膜速度や膜質に影響を与えることから、基体を保持する装置内の残留ガスを十分に取り除く必要があり、この点においても化学エッチングによる脱脂洗浄は最も有効な前処理である。

【0012】最後に、電極活性性能を持たない上記中間層の表面に、電気化学的に活性を有する白金族金属酸化物を含む電極活性層を設ける。酸素発生を伴う電解に適した電極活性物質としては、白金族金属酸化物又はこれらとチタン、タンタル、ニオブ、タンクスチル、ジルコニウム等バルブ金属との混合酸化物が好適である。代表的な例としてはイリジウム-タンタル混合酸化物、イリジウム-チタン混合酸化物、イリジウム-ルテニウム混合酸化物、ルテニウム-チタン混合酸化物、ルテニウム-タンタル混合酸化物、イリジウム-白金-タンタル混合酸化物等が挙げられる。この際、金属換算で白金族金属が10~9

7重量%とバルブ金属が90~3重量%とから成る混合酸化物被膜が耐久性に優れている。電極活性層中の白金族金属の含有量は金属換算で1~300g/m<sup>2</sup>である事が好ましい。

【0013】特に好ましいのは、酸化イリジウムと酸化タンタルよりなる混合酸化物である。この際、イリジウムとタンタルの混合比が電極の寿命に及ぼす影響は大きく、亜鉛めっきライン等の大量の気泡発生および厳しい流動条件下においては、金属換算でイリジウム60~95重量%及びタンタル40~5重量%を含有する混合酸化物被膜が耐久性に優れているが更に金属換算でイリジウム70~90重量%およびタンタル30~10重量%を含有する混合酸化物被膜が特に高い耐久性を有する。電極活性層中に含まれるイリジウム金属の量は2~200g/m<sup>2</sup>が好ましい。上記組成の混合酸化物層は、クラックや空隙が特に少ない緻密な皮膜であることが走査型電子顕微鏡(SEM)による断面観察により確かめられ、また、タンタル又はその合金からなる中間層との親和性も良好であるため、長時間にわたって安定した電位を示し活性層の利用率も高い。

【0014】上記電極活性物質の被覆法としては、熱分解法、電気化学的酸化法、粉末焼結法、スパッタリングを含む気相成長法等が挙げられるが、熱分解法が好ましい。すなわち、これらの金属塩溶液を所定の前処理を施した金属基体上に形成した中間層の表面に塗布して乾燥させた後、大気雰囲気中350~600℃で加熱処理を施す。以上の工程を数十回繰り返すことにより目的とする電極活性物質被覆層を得ることができる。

#### 【0015】

【作用】従来、金属基体に電極活性物質層をスパッタリング法により形成させる場合、通常は化学エッチング処理によりその表面を清浄化させるとともに僅かな粗面化を行っていた。これは主としてスパッタリングにより形成される層の厚さが0.1μm程度の極薄層であり、粗面化をプラスチック等の物理的方法により大にすれば十分な被覆が行われないという理由によるものである。しかし本発明による電極のように中間層をスパッタリングで形成させる際には膜厚は1μm以上を必要とし、基体表面の粗面化を化学エッチングによるのみでなく、平均粗さを一定の範囲に保つようにプラスチック処理を行うことによりピンホールの少ない中間層が形成され、またこの中間層被覆後においても基体表面は電極活性物質に対しても優れたアンカー効果を示す三次元的な凹凸を呈する。これにより、電極活性物質との密着性も良好となり、電極活性物質上で発生する酸素による不働態化に対し十分な抵抗力を有する高耐久性の陽極が得られるものである。

#### 【0016】

【実施例】以下、実施例、比較例により本発明を詳述する。なお例中%はいずれも重量基準である。

実施例1、比較例1~2

市販チタン板（ $10 \times 50 \times 1.5$  mm）をアセトンにて脱脂後、粒度#30のアルミナグリットを用い、圧力 $4 \text{ kgf/cm}^2$ でグリットプラスト処理を施した。これを $90^\circ\text{C}$ に保持した10%硝酸溶液で3時間エッティング処理後、流水中で一昼夜洗浄し乾燥したものを電極基体とした。触針式表面粗さ測定器により基体表面の粗さを測定したところ、中心線平均粗さ $R_a$ は $5.2 \mu\text{m}$ であった。比較例1として上記市販チタン板をプラストせずにエッティング処理のみ施して使用した。また、比較例2として粒度#10のアルミナグリットを用いて実施例1と同様のプラスト処理、エッティング処理を行った。

【0017】次にそれぞれのチタン板を直流二極スパッタリング装置のチャンバー内に装着し、タンタルターミナルを用いて、真空度 $1 \times 10^{-2}$  mbar、投入電力6～7 kW、Ar流量600 sccmの条件で約1時間タンタルのスパッタリングコーティングを行った。この処理により、厚さ約 $2 \mu\text{m}$ のタンタル皮膜が基体上に形成された。この基体に下記液組成の溶液を塗布した。

TaCl <sub>5</sub>	185 mg
H <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O	1000 mg
35% HCl	1 ml
n-CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	10 ml

これを $120^\circ\text{C}$ で10分間乾燥し、次いで $490^\circ\text{C}$ に保持した電気炉内で20分間焼成した。この電極活物質の被覆操作を数十回繰り返して、約 $30 \text{ g/m}^2$ の酸化イリジウムを含有する電極活性層を得た（重量組成比はIr/Ta=8/2）。

【0018】これらの電極を陽極とシリコンウム板を陰極として、浴温度 $80^\circ\text{C}$ 、pH 1.6、硫酸ナトリウム $100 \text{ g/l}$ を含む硫酸水溶液中で、電流密度 $300 \text{ A/dm}^2$ の定電流電解法により加速寿命試験を行った。なお、本試験ではセル電圧が5V上昇するまでの時間を電極寿命と判定した。得られた結果を表1に示す。尚、表中に示す各試料の中心線平均粗さ $R_a$ は、スパッタリングの前処理が完了した時点のチタン基体表面を測定した結果である。表1に示す結果から明らかなように、基体の表面粗度が限定した範囲内におさまるようにプラスト及びエッティング処理を施した本発明の実施例では、高温、高電流密度の過酷な電解条件にもかかわらず電極寿命が大幅に延びていることが分かる。

## 【0019】実施例2、3、比較例3、4

エッティングの条件を下記のようにした以外は実施例1と同様にして電極を作製した。

（実施例2） $65^\circ\text{C}$ に保持した43%硫酸溶液に1.5時間浸漬

（実施例3） $70^\circ\text{C}$ に保持した17.5%塩酸溶液に2時間浸漬

次に、実施例1におけるエッティング処理の代わりに、下記の処理を行った以外は実施例1と同様にして電極を作製した。

（比較例3）エッティング処理行わず

（比較例4） $450^\circ\text{C}$ の電気炉内で1時間の大気酸化処理

以上の電極について、実施例1と同様の加速寿命試験を実施した。その結果を表1に示す。表1に示されるように、プラスト後にエッティング処理を施した本発明の実施例の方が長寿命を示すことが分かる。

## 【0020】実施例4

市販のチタン板の化学エッティング処理が30%硝酸水溶液を用いて $25^\circ\text{C}$ で15分間エッティングする処理である事以外は実施例1と同様の方法で電極を作製した。本電極について実施例1と同様の加速寿命試験を実施した。結果を表1に示す。

## 【0021】実施例5、6、7、8

電極活物質を形成する際に用いる塗布液の組成内のTaCl<sub>5</sub>を $185 \text{ mg}$ に代えて各々 $39, 82, 131, 317 \text{ mg}$ にした以外は実施例1と同様の方法で電極を作製し、各々実施例5、6、7、8とした。本電極について実施例1と同様の加速寿命試験を実施した。結果を表1に示す。

## 【0022】実施例9

市販のチタン板表面のプラスト処理の際に粒度#36のアルミナグリットを用い、かつ、電極活物質を形成する際に用いる塗布液の組成内のTaCl<sub>5</sub>を $185 \text{ mg}$ に代えて $493 \text{ mg}$ にした以外は実施例1と同様の方法で電極を作製した。本電極について実施例1と同様の加速寿命試験を実施した。結果を表1に示す。

## 【0023】

## 【表1】

	No.	基 体			電極活物質	電極寿命
		プラスト	エッティング	R a ( $\mu\text{m}$ )	I r / Ta	(時間)
実 施 例	1	# 30	蘇酸	5. 2	80 / 20	7152
	2	# 30	硫酸	5. 6	80 / 20	6624
	3	# 36	塩酸	6. 0	80 / 20	6840
	4	# 30	弗酸	4. 9	80 / 20	7206
	5	# 30	蘇酸	5. 0	95 / 5	5714
	6	# 30	蘇酸	4. 9	90 / 10	6912
	7	# 30	蘇酸	5. 1	85 / 15	7185
	8	# 30	蘇酸	5. 4	70 / 30	4180
	9	# 36	蘇酸	4. 8	60 / 40	4068
比 較 例	1	なし	蘇酸	1. 5	80 / 20	979
	2	# 10	蘇酸	14. 3	80 / 20	2711
	3	# 30	なし	6. 7	80 / 20	836
	4	# 30	大気酸化処理	6. 3	80 / 20	807

## 【0024】

【発明の効果】本発明によれば、電極の金属基体上にプラスト及び化学エッティング処理により緻密でピンホールの少ないタンタル又はその合金の薄膜中間層を形成させることができる。また、プラストによる基体の粗面化は、主に電極活物質被覆層に対する基体のアンカー効果をもたらし、活物質被覆層の剥離脱落が極めて少なく、さらにこれにより電極活物質の厚目付けによる延命化も

可能となる。また、クラックや空隙の少ない均質な皮膜構造により、多量のガス発生や流動条件下における電解液のエロージョン等にも高い耐性を示す。したがって本発明による陽極は、腐食性の強い電解液中（浴温度や酸濃度の高い条件下）での使用や、液の流速が大きくしかも高電流密度による多量の酸素発生を伴う電解においても長時間にわたりその機能を維持することができる。